

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-239933

⑬ Int. CL.  
H 01 L 21/302  
21/30

識別記号  
361

庁内整理番号  
H-8223-5F  
R-7376-5F

⑭ 公開 平成1年(1989)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 アッシング方法

⑯ 特願 昭63-67779

⑰ 出願 昭63(1988)3月22日

⑱ 発明者 飯室 俊一

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 東京エレクトロン株式会社内

⑲ 発明者 森原 正英

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 東京エレクトロン株式会社内

⑳ 出願人 東京エレクトロン株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

1. 発明の名称

アッシング方法

2. 特許請求の範囲

オゾンを含有するアッシングガスと水蒸気の混合ガスによりアッシング処理することを特徴とするアッシング方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は、アッシング方法に関する。

(従来の技術)

一般に半導体集積回路の微細パターンの形成は、露光及び現像によって形成された有機高分子のフォトレジスト膜をマスクとして用い、半導体ウエハ上に形成された下地膜をエッチングすることにより行なわれる。従って、マスクとして用いられたフォトレジスト膜はエッチング過程を経た後には半導体ウエハの表面から除去される必要がある。このような場合のフォトレジスト膜を除去する処

理としてアッシング処理が行なわれている。

このアッシング処理は、温調手段により温度制御自在な載置台上の予め定められた位置に被処理基板例えば半導体ウエハを設置し、このウエハ周囲を気密状態に設定する。この時、このウエハ対向位置に開口を有する平板が配置されており、この平板の上記開口から加熱された上記ウエハ表面にアッシングガスを供給する。このアッシングガスは、酸素供給源を備えたオゾン発生器により生成されたオゾンを使用し、このオゾンが上記ウエハの熱により分解されて発生する酸素ラジカルの強い酸化力により、上記ウエハ表面に被着した膜例えばフォトレジスト膜をアッシング除去する。そして、このアッシング後の排ガス中に残存するオゾンが分解された後、この排ガスを排気するものである。

このようなアッシング処理技術は、例えば特開昭52-20766号公報等に開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記従来の技術では、ウエハを加

然してオゾンをこの然により分解し、強い酸化力を有する酸素ラジカルを発生させることによりアッシング処理を行なうが、上記オゾンの分子は他の分子や気密容器の壁等と衝突してゆるやかに分解するため、上記アッシング処理に必要な酸素ラジカルの発生が遅く、そのため上記ウエハのアッシング速度が遅くなるという問題があった。

本発明は上記点に対処してなされたもので、オゾンの分解を速めることによりアッシングの高速化を可能とするアッシング方法を提供しようとするものである。

#### 【発明の構成】

##### （課題を解決するための手段）

本発明は、オゾンを含有するアッシングガスと水蒸気の混合ガスによりアッシング処理することを特徴とするアッシング方法を得るものである。

##### （作用）

本発明は、オゾンを含有するアッシングガスと水蒸気の混合ガスによりアッシング処理することにより、上記水蒸気の存在により上記オゾン分子

の分解を連続的に発生させ、オゾンのみの分解より分解速度を速めてアッシング処理に必要な酸素ラジカルを短時間で多量に発生させるため、高速アッシング処理を可能とする。

#### （実施例）

以下、本発明方法を半導体ウエハのアッシング処理に適用した一実施例につき、図面を参照して説明する。

まず、アッシング装置の構成を説明する。

アッシング処理が行なわれる処理室は、有底円筒形の容器(1)と蓋体(2)との係合により形成される。この容器(1)内部には、例えば真空吸着機構(図示せず)で被処理基板例えば半導体ウエハ(3)を保持可能な如く載置台(4)が設けられている。この載置台(4)には図示しない加熱手段が内蔵しており、この載置台(4)を介して保持したウエハ(3)を間接的に加熱可能としている。また、上記容器(1)の底部には排気機構(5)が設けられており、この排気機構(5)により上記処理室の排気を可能としている。このような載置台(4)上方の対向位置には、この載置

台(4)表面と平行状態に所定の間隔を開けて中心部に開孔(6)を有する円形状平板(7)が設けられている。この平板(7)の下面周縁部の複数箇所例えば3箇所に、所望する厚さに形成されたスペーサ(8)が設けられ、このスペーサ(8)と上記載置台(4)上面の周縁部と当接することにより、この載置台(4)上面と上記平板(7)の下面との間隔を上記スペーサ(8)の厚さに設定可能としている。このような平板(7)は上記蓋体(2)と平行状態で支持されており、この平板(7)の中心部の開孔(6)には、アッシングガス供給管(9a)が接続している。このアッシングガス供給管(9a)は、上記処理室の気密を保持する如くシールされた状態で上記蓋体(2)を貫通し、後に説明する気液混合手段(10)に連設している。また、上記蓋体(2)の下面周縁部には、シール部材(11)が設けられており、上記容器(1)及び蓋体(2)の相対的昇降で、このシール部材(11)の下端部と上記容器(1)の側壁上面と当接することにより、上記処理室内を気密可能としている。また、上記気液混合手段(10)には、上部に上記アッシングガス供給管(9a)

及びアッシングガス供給管(9b)が接続した気液混合容器(12)が設けられ、この気液混合容器(12)内に液量制御された状態で注入可能とされた水(13)を加熱する如く加熱機構(14)が設けられている。このような気液混合手段(10)の上方に接続している上記アッシングガス供給管(9b)を介してオゾン発生器(15)が接続している。このようにしてアッシング装置が構成されている。

次に、上述したアッシング装置による半導体ウエハのアッシング方法を説明する。

まず、容器(1)及び蓋体(2)の相対的な昇降により処理室の気密を解除し、この処理室内に被処理基板例えば半導体ウエハ(3)を搬送し、このウエハ(3)を載置台(4)表面の予め定められた位置に設定し、吸着保持する。そして、上記容器(1)及び蓋体(2)の相対的昇降により上記容器(1)の側壁上面と上記蓋体(2)下面周縁部のシール部材(11)との当接により、上記処理室内を気密に設定する。この気密と同時に、上記載置台(4)と平板(7)下面周縁部に設けられたスペーサ(8)の当接により、この平板(7)と載置台

4)に設置したウエハ4)との間隔を所望値に設定する。この時、ウエハ4)は設置台4)内設している加熱手段(図示せず)により例えば150~500℃程度に加熱される。

一方、上記ウエハ4)をアッシング処理するためのアッシングガスは、例えばオゾン発生器(15)で酸素ガスを原料として生成したオゾンを含有するアッシングガスを、アッシングガス供給管(9b)を介して気液混合手段(10)の気液混合容器(12)内を介してアッシングガス供給管(9b)へ流通させる。このアッシングガスが気液混合容器(12)内に流通する際、この気液混合容器(12)内に注入されている水(13)による水蒸気界面内を流通するため、上記アッシングガスに水蒸気が混合される。この時、上記水(13)から多量の水蒸気を発生せるために加熱機構(14)により上記水(13)を所望する温度に加熱してもよい。また、この水蒸気の混合量は、90%以上の飽和水蒸気量とすることが好ましく、より効果がある。そして、上記水蒸気を混合したアッシングガスを上記アッシングガス供給管(9a)

を介して平板4)の中心部に設けられた開孔4)から上記加熱状態のウエハ4)表面に供給する。ここで、上記ウエハ4)の熱によりオゾンが分解されて酸素ラジカルが発生し、この酸素ラジカルの強い酸化力により上記ウエハ4)表面に被着している膜例えばフォトレジスト膜を除去する。この時、上記アッシングガス中のオゾンはゆるやかに分解するため、上記混合している水蒸気が増感剤として作用し、オゾンの分解を加速する。このため、分解しないまま排気されてしまうオゾン量を減少させてより多くの酸素ラジカルを発生させることにより、高速なアッシング処理を可能とする。このアッシング処理後の排ガスは、排気機構4)により適宜排気される。

このアッシング工程の特性例を以下説明する。アッシングガスに混合する水蒸気の混合量を変化させるために上記気液混合容器(12)内の水(13)を加熱機構(14)により加熱した場合のウエハ4)アッシング速度の影響を第2図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエハ4)直径、オゾンの原料となる酸素流量を5.0g/m<sup>3</sup>、オゾン濃度を88g/m<sup>3</sup>、上記設置台4)温度を300℃とし、水蒸気を混合しないオゾンのみでアッシングした場合、上記水(13)を20℃に設定した場合、上記水(13)を50℃に設定した場合、上記水(13)を70℃に設定した場合を夫々比較した特性例であり、この特性例からアッシングガスに水蒸気を混合すると全体的にアッシング速度が向上し、上記水(13)の温度が50℃程度がよりアッシング速度が高く、これはオゾンのみのアッシング速度より約20%向上していることが判る。また、第2図のものと同条件で、オゾン原料となる酸素流量を10.0g/m<sup>3</sup>、オゾン濃度を65g/m<sup>3</sup>と変更した場合を夫々比較した特性例を第3図に示しこれも上記第2図の特性例と同様な効果となっていることが判る。

次に、上記設置台4)の温度変化によるオゾンのみのアッシング速度、オゾンと水蒸気酸化物ガスを混合した時のアッシング速度、オゾンと水(13)を混合した時のアッシング速度の比較を第4図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエ

ハ4)直径、オゾンの原料となる酸素流量を5.0g/m<sup>3</sup>、オゾン濃度を88g/m<sup>3</sup>、窒素酸化物ガス例えばNO<sub>x</sub>流量を150mg/m<sup>3</sup>とし、設置台4)温度が250℃でオゾンのみによりアッシング処理した場合、設置台4)温度が250℃でオゾンとNO<sub>x</sub>を混合してアッシング処理した場合、設置台4)温度が250℃でオゾンと水蒸気(水を70℃で加熱した水蒸気)を混合してアッシング処理した場合、設置台4)温度が300℃でオゾンのみによりアッシング処理した場合、設置台4)温度が300℃でオゾンとNO<sub>x</sub>を混合してアッシング処理した場合、設置台4)温度が300℃でオゾンと水蒸気(水を70℃で加熱した水蒸気)を混合してアッシング処理した場合を夫々比較した特性例であり、この特性例から設置台4)温度が250℃の時は上記オゾンとNO<sub>x</sub>を混合してアッシング処理した場合、また、設置台4)温度が300℃の時は上記オゾンと水蒸気を混合してアッシング処理した場合が夫々アッシング速度が優れていることが判かる。また、第4図のものと同条件でオゾンの原料となる酸素流量を10.0g/m<sup>3</sup>、オゾン濃度を65g/m<sup>3</sup>と変更した場合を夫々比較した特性例を第5図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエハ4)直径、設置台4)温度が250℃でオゾンのみによりアッシング処理した場合、設置台4)温度が250℃でオゾンとNO<sub>x</sub>を混合してアッシング処理した場合、設置台4)温度が250℃でオゾンと水蒸気(水を70℃で加熱した水蒸気)を混合してアッシング処理した場合を夫々比較した特性例であり、この特性例から設置台4)温度が250℃の時は上記オゾンとNO<sub>x</sub>を混合してアッシング処理した場合、また、設置台4)温度が300℃の時は上記オゾンと水蒸気を混合してアッシング処理した場合が夫々アッシング速度が優れていることが判かる。

ン濃度を65g/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> 流量を300ml/s と変更した場合を夫々比較した特性例を第5図に示し、これも上記第4図の特性例と同様な効果となっていることが判かる。

次に、オゾンとNO<sub>x</sub> と水蒸気を混合したアッシングガスを使用してアッシング処理した場合のアッシング速度への影響を第6図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエハ(3)直径、オゾンの原料となる酸素流量を10.0g/m, NO<sub>x</sub> 流量を300ml/s, 装置台(4)温度を300°C とし、オゾンと水蒸気（水を70°Cで加熱した水蒸気）を混合してアッシング処理した場合、オゾンと水蒸気（水を70°Cで加熱した水蒸気）とNO<sub>x</sub> を混合してアッシング処理した場合を比較した特性例であり、この特性例から水蒸気とNO<sub>x</sub> が同時に存在した場合、NO<sub>x</sub> の効果は全くなくなり水蒸気の効果のみが存在することが判かる。また、第6図のものと同条件でオゾンの原料となる酸素流量を5.0g/m, NO<sub>x</sub> 流量を150ml/s と変更した場合を比較した特性例を第7図に示し、これも上記第6図の特性例とは

装置台(4)温度が300°C の時は上記オゾンと水蒸気を混合してアッシング処理した場合が夫々アッシング速度が優れていることが判かる。また、第8図のものと同条件でオゾンの原料となる酸素流量を10.0g/m, オゾン濃度を150g/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> 流量300ml/s と変更した場合を夫々比較した特性例を第9図に示し、これも上記第8図の特性例と同様な効果となっていることが判かる。

次に、オゾンを上記気液混合容器(12)に注入されている水(13)中でバブリングしてオゾンと水蒸気を混合した場合のアッシング速度の比較を第10図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエハ(3)直径、オゾンの原料となる酸素流量を5.0g/m, オゾン濃度を88g/m<sup>3</sup>, 装置台(4)温度を300°C とし、オゾンのみによりアッシング処理した場合、水(13)を20°Cに加熱してこの水(13)中でオゾンをバブリングすることによりオゾンと水蒸気を混合してアッシング処理した場合、水(13)を40°Cに加熱してこの水(13)中でオゾンをバブリングすることによりオゾンと水蒸気を混合してアッ

シング速度が優れていることが判かる。

次に、高濃度オゾンと水蒸気を混合したアッシングガスを使用してアッシング処理した場合のアッシング速度への影響を第8図に示す。これは、縦軸をアッシング速度、横軸をウエハ(3)直径、オゾンの原料となる酸素流量を5.0g/m, オゾン濃度を160g/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> 流量を150ml/s とし、装置台(4)温度が250°C でオゾンのみによりアッシング処理した場合、装置台(4)温度が250°C でオゾンとNO<sub>x</sub> を混合してアッシング処理した場合、装置台(4)温度が250°C でオゾンと水蒸気（水を70°Cで加熱した水蒸気）を混合してアッシング処理した場合、装置台(4)温度が300°C でオゾンのみによりアッシング処理した場合、装置台(4)温度が300°C でオゾンとNO<sub>x</sub> を混合してアッシング処理した場合、装置台(4)温度が300°C でオゾンと水蒸気（水を70°Cで加熱した水蒸気）を混合してアッシング処理した場合を夫々比較した特性例であり、この特性例から装置台(4)温度が250°C の時は上記オゾンとNO<sub>x</sub> を混合してアッシング処理した場合、また、

シング処理した場合、水(13)を60°Cに加熱してこの水(13)中でオゾンをバブリングすることによりオゾンと水蒸気を混合してアッシング処理した場合を夫々比較した特性例であり、この特性例から第2図に示す特性例とほぼ同様な結果となっており、上記水(13)中でオゾンをバブリングすることによりオゾンと水蒸気を混合しても、上記水(13)面上をオゾンを通過させてオゾンと水蒸気を混合しても同じであり、特にバブリングをする必要がないことが判る。

上記した特性例から、オゾンを含むアッシングガス中に水蒸気を混合し、この混合ガスでウエハ(3)のアッシング処理を行なうと、上記ウエハ(3)表面各点において全体的にアッシング速度が向上する。これは、水蒸気にオゾンの分解を加速する作用があるため、この水蒸気が触媒的に働き、上記ウエハ(3)表面に被覆されている膜との反応を促進していると考えられる。この水蒸気の存在により上記オゾンの分解を促進し、このオゾンを分解することにより発生する強い酸化力を有する酸素ラ

ジカルを多量に生成することとなり、その結果アッシング速度が速くなる。また、上記オゾンに窒素酸化物ガス即ち $NO_x$ を混合してアッシング処理することにより、アッシング速度を速めるということが行なわれており、これはオゾンと $NO_x$ の反応により生成した五酸化二窒素を熱分解して生成する酸素ラジカル $O(^1D)$ が、オゾンのみの熱分解で生成する酸素ラジカル $O(^3P)$ より強い酸化力を有するためアッシング速度を速めているものであるが、このオゾンと $NO_x$ が混合したアッシングガスに更に水蒸気を混合すると、上記五酸化二窒素が水蒸気により酸化され、その結果上記ウエハ(3)表面に被着している膜例えばフォトレジスト膜との反応が起らなくなる。そのため、上記 $NO_x$ の効果はなくなり水蒸気の効果のみになると考えられる。このようにオゾンと $NO_x$ と水蒸気を同時に存在させると水蒸気のみの効果となってしまうため、オゾンと $NO_x$ の混合ガス及びオゾンと水蒸気の混合ガスとを必要に応じて切換え流出させてアッシング処理してもよい。

説明したが、これに限定するものではなく、例えば上記処理室内の一部に水を貯留し、この水により処理室内に水蒸気雰囲気を常時充満させた状態でこの処理室内にオゾンを供給する構成としても同様な効果が得られる。

また、上記実施例では被処理基板として半導体ウエハを例に上げて説明したが、これに限定するものではなく、例えばLCD基板のアッシングでも同様な効果を得ることができる。

以上述べたようにこの実施例によれば、オゾンを含有するアッシングガスと水蒸気の混合ガスによりアッシング処理することにより、上記水蒸気の存在により上記オゾン分子の分解を連鎖的に発生させ、オゾンのみの分解より分解速度を速めてアッシング処理に必要な酸素ラジカルを短時間で多量に発生させるため、高速アッシング処理を可能とする。また、ウエハ1枚に対して高速アッシング処理を可能とするため、スループットを向上することができる。

また、上記オゾンに水蒸気を混合し、この混合

また、オゾンを水蒸気雰囲気中に流通させてオゾンと水蒸気を混合させても、オゾンを水(13)中でバーリングしてオゾンと水蒸気を混合させてもほぼ同様なアッシング速度となるため、特にバーリングさせる構造とする必要はないが、アッシングガス中に含まれる不純物の除去を行なう場合はバーリングさせて除去することが可能となる。

また、上記水蒸気をオゾンに混合してアッシング処理する場合、オゾンのみよりも腐食性が強くなるため、部品等を酸化に対して強い材質を選択することが望ましい。

上記実施例ではオゾンと水蒸気の混合を水蒸気雰囲気中にオゾンを流通させる方式、或いは水中にオゾンをバーリングさせる方式を例に上げて説明したが、これに限定するものではなく、例えば超音波加湿器等の原理で水蒸気を発生させてこれとオゾンを混合しても同様な効果を得ることができる。

また、上記実施例では水蒸気とオゾンを予め混合した混合ガスを処理室内に供給する例について

ガスでアッシング処理するため、分解しないまま排気されてしまうオゾン量を減少させて、逆に多くの酸素ラジカルを発生させることができるために、アッシングガスを効率良く使用することができる。

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、オゾンを含有するアッシングガスと水蒸気の混合ガスによりアッシング処理することにより、上記水蒸気の存在により被処理基板を高速でアッシングすることができ、スループットを向上することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施例を説明するためのアッシング装置の構成図、第2図、第3図は第1図の混合する水蒸気量説明図、第4図、第5図は第1図の被処理基板載置台の温度変化に対する水蒸気の影響説明図、第6図、第7図はオゾンと $NO_x$ と水蒸気を混合してアッシング処理した時の影響説明図、第8図、第9図は第1図のオゾンを高濃度として水蒸気と混合してアッシング処理した時の影響説明図、第10図はオゾンを水中にバブ

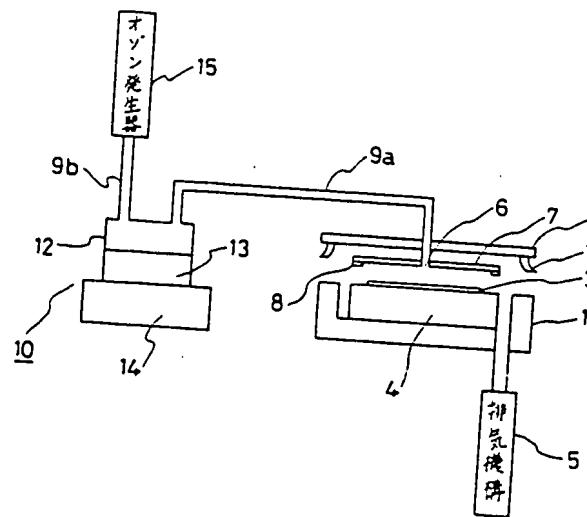
リングして水蒸気と混合したアッシングガスによるアッシング速度の比較説明図である。

特開平1-239933(6)

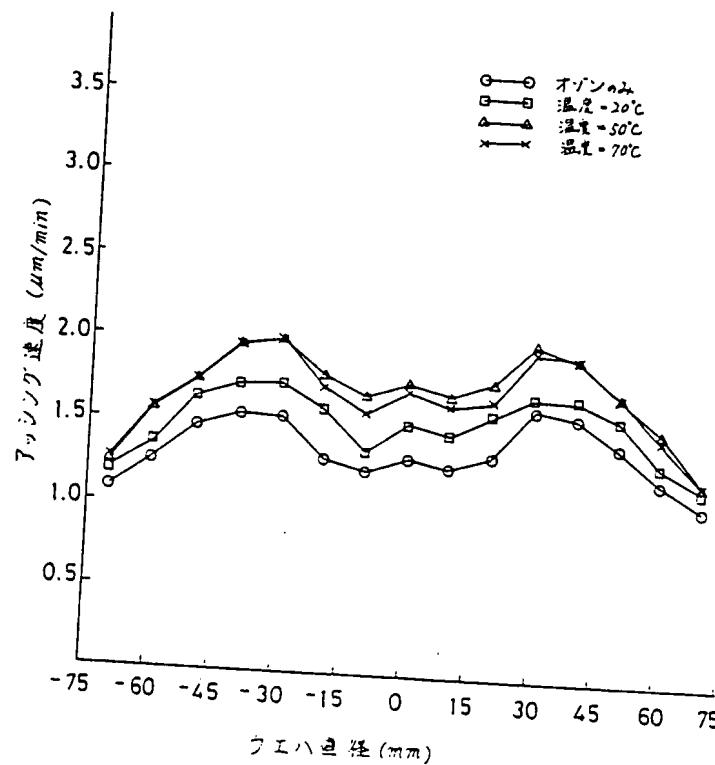
10…気液混合手段 12…気液混合容器  
13…水 14…加熱機器

第1図

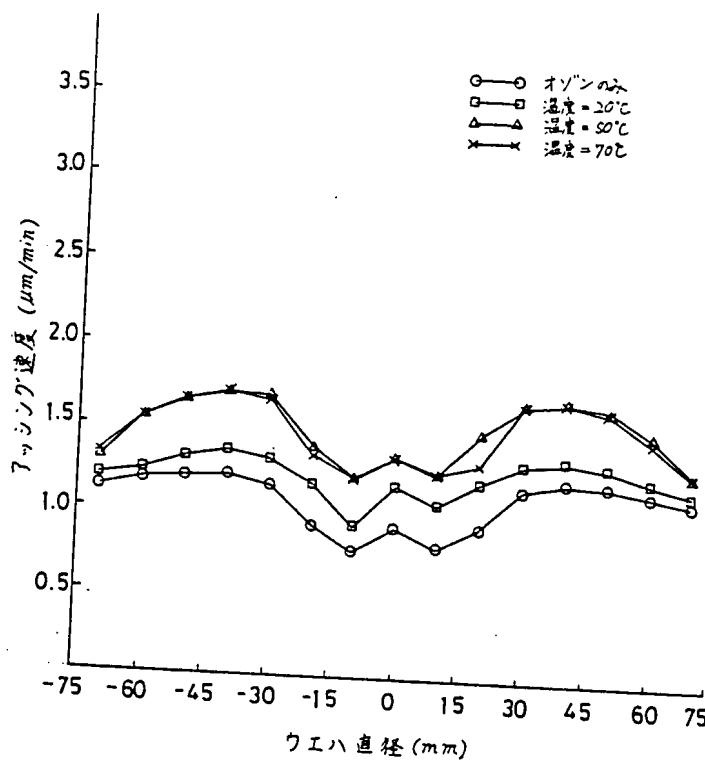
特許出願人 東京エレクトロン株式会社



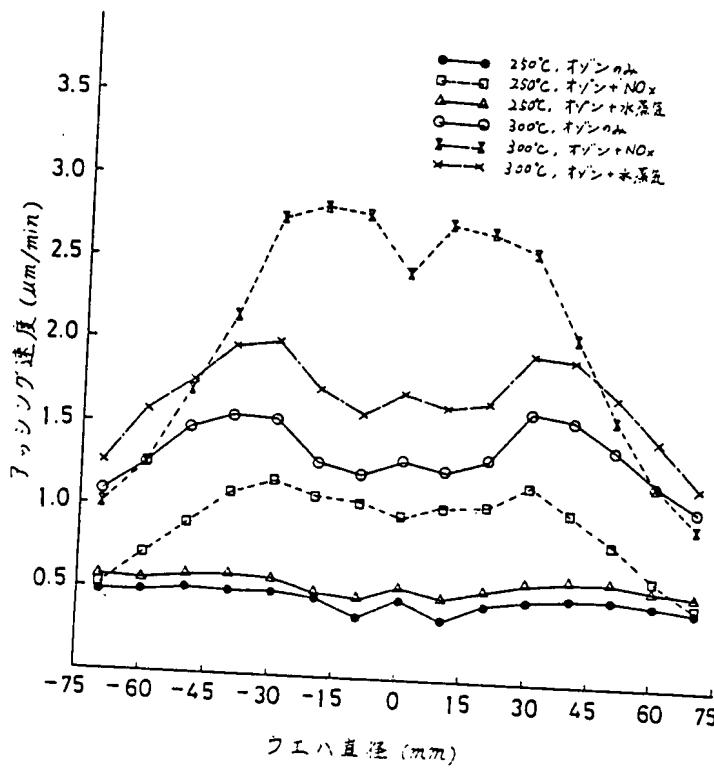
第2図



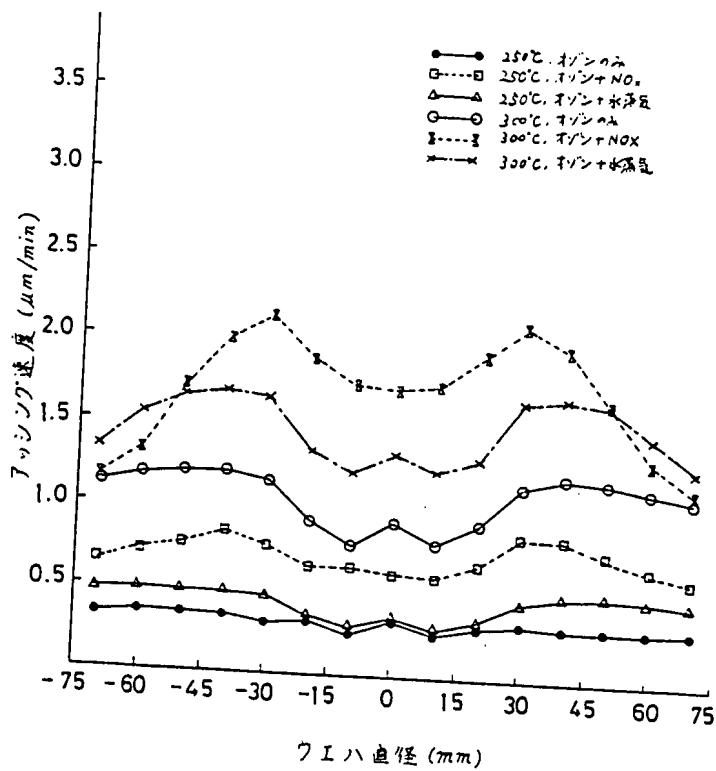
第3図



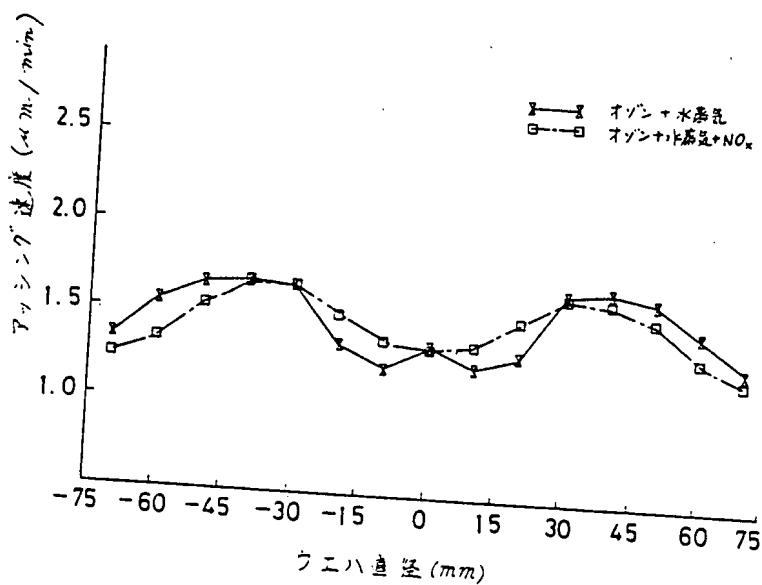
第4図



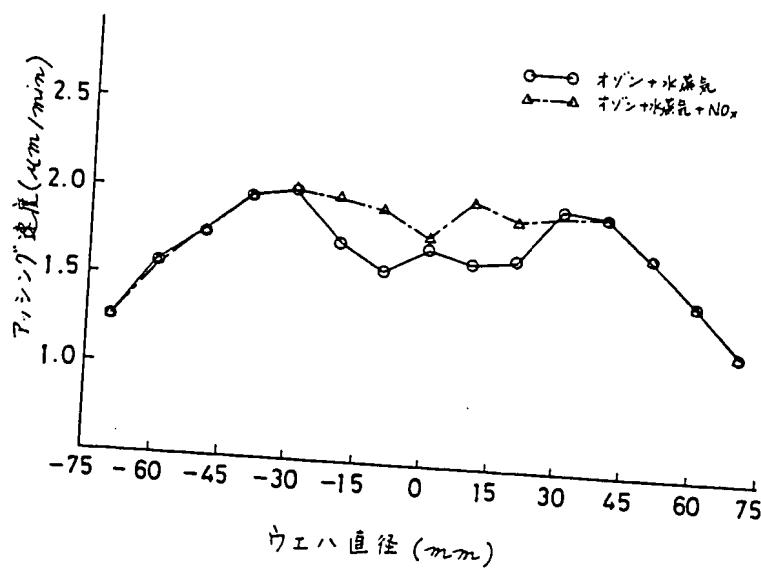
第 5 図



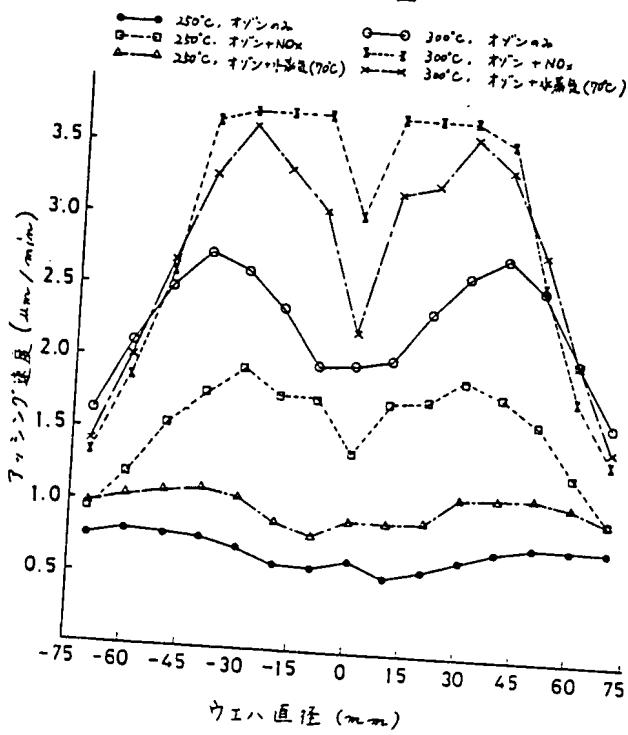
第 6 図



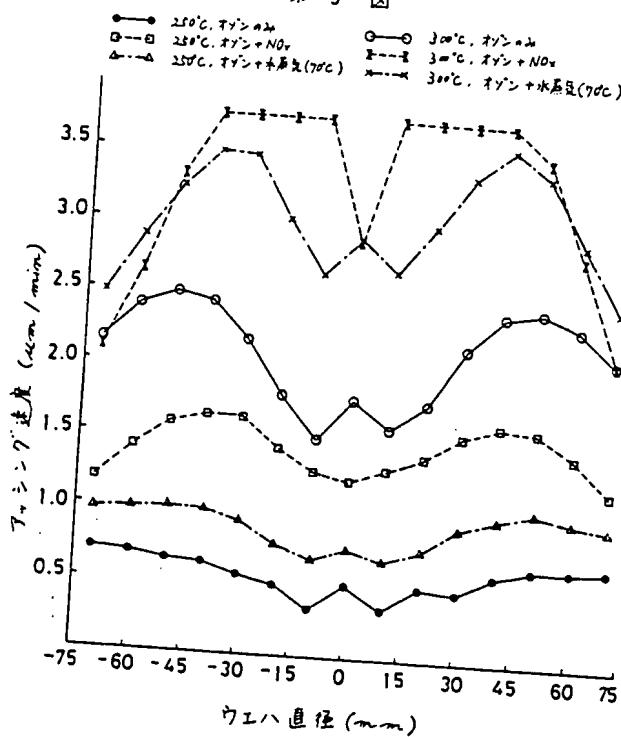
第 7 図



第 8 図



第9図



第10図

